Der spezifische elektrische Widerstand und dessen Temperaturkoeffizient bei Aluminium-Zink-Legierungen von verschiedenem Mischungsverhältnis.

Inaugural-Dissertation

einer

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Albert Sturm

aus Rüdesheim am Rhein.

La Ruelle'sche Accidenzdruckerei (Jos. Deterre) Aachen.

Der spezifische elektrische Widerstand und dessen Temperaturkoeffizient bei Aluminium-Zink-Legierungen von verschiedenem Mischungsverhältnis.

Inaugural-Dissertation

einer

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Albert Sturm

aus Rüdesheim am Rhein.

La Ruelle'sche Accidenzdruckerei (Jos. Deterre) Aachen.

REFERENT:

Herr Professor Dr. **Wachsmuth.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552724_0031

Der spezifische elektrische Widerstand und dessen Temperaturkoeffizient bei Aluminium-Zink-Legierungen von verschiedenem Mischungsverhältnis.

Einleitung.

Da unsere Kenntnis von der Konstitution der Metalllegierungen zur Zeit noch viele Lücken aufweist, so sind, wie ich glaube, weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand wohl berechtigt, und das um so mehr, als die betreffenden Fragen für verschiedene Wissensgebiete, namentlich für das physikalische, elektrotechnische und metallurgisch-chemische bedeutungsvoll erscheinen. Ich stellte mir deshalb die Aufgabe den spezifischen elektrischen Widerstand der Aluminium-Zink-Legierungen genauer zu untersuchen, um dadurch eventuell zu Schlüssen zu gelangen über die Frage, inwieweit man es bei Legierungen mit einer physikalischen Mischung oder mit einer chemischen Verbindung der einzelnen Komponenten zu tun hat.

Matthiessen[1]) nimmt an, dass die Legierungen meist Gemenge der beiden Komponenten sind, schliesst aber auch die Möglichkeit nicht aus, dass eine chemische Verbindung vorhanden sein könne, die entweder für sich allein bestehen oder auch ihrerseits wieder in dem einen oder anderen im Überschuss vorhandenen Metalle gelöst sei.

[1]) A. Matthiessen. Pogg. Ann. **110** p. 193. 1860.

Er teilt die Metalle in zwei Gruppen A und B ein. Zu A gehören *Pb, Sn, Cd* und *Zn*, zu Klasse B: *Bi, Hg, St, Pb, Pd, Fe, Al, Na, Au, Cu, Ag* und die meisten übrigen Metalle. Bezüglich dieser Einteilung sollen nun folgende Sätze gelten: Legiert man die Metalle der Gruppe A zusammen, so hat die Legierung das mittlere Leitvermögen der gemischten Volumina der einzelnen Metalle. Demnach kann man hierbei auf ein Gemenge schliessen. Dagegen zeigen die Metalle der Gruppe B schon bei geringem Zusatz eines Metalles der Gruppe A eine bedeutend kleinere Leitfähigkeit, als aus der Zusammensetzung berechnet werden kann. Die Leitfähigkeit von A wird jedoch durch relativ grosse Zusätze von B nur wenig geändert. Legierungen aus zwei Metallen der Gruppe B zeigen stark verminderte Leitfähigkeit, wenn dem einen Metalle relativ geringe Mengen des anderen zugesetzt werden. Die Legierungen der zweiten und dritten Art scheinen daher keine Gemenge zu sein. Das Gesetz der Aenderung der Leitfähigkeit ist bei ihnen unbekannt.

Obgleich bereits eine Reihe von Untersuchungen vorliegt, die sich auf die Leitfähigkeit einer Legierung aus einem Metalle der Gruppe A mit einem der Gruppe B beziehen, ist es noch nicht gelungen, eine Gesetzmässigkeit zu finden. Bei den meisten derartigen Legierungen zeigt die Kurve der Leitfähigkeit einen oder mehrere Knicke, was Matthiessen zu der Vermutung gebracht, dass bei dem dem Knicke entsprechenden Prozentgehalte eine Verbindung der beiden Komponenten in chemischem Sinne anzunehmen sei.

Legierungen von Aluminium mit einem Metalle der Gruppe A sind bisher noch nicht auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht worden, es wird daher von Interesse sein, auch für Aluminiumlegierungen genaue Bestimmungen des Widerstandes und dessen Temperatur-Koeffizienten auszuführen.

Herstellung der Probestücke.

Da die Art der Bearbeitung von mehr oder weniger grossem Einflusse auf die Leitfähigkeit der Legierungen ist[1]), so wurde dieselbe von mir auf das Notwendigste beschränkt; ich habe die Probestücke als Gussstücke ohne Ziehen verwendet. Die Art der Herstellung war die folgende:

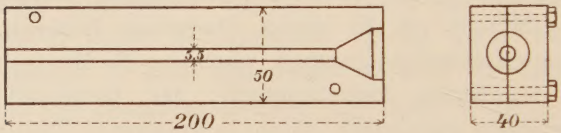
Die Materialien Zink und Aluminium wurden als reinste Metalle von E. Merck, Darmstadt bezogen. Das Zusammenschmelzen geschah, nachdem die Mengen nach dem ungefähren Prozentgehalte der herzustellenden Legierungen abgewogen waren, in hessischen Tontiegeln, später in Tiegeln von Bisquit-Porzellan. Da Aluminium und seine Legierungen sehr leicht Silizium aufnehmen, so wurden die Tiegel vor dem Einlegen der Metalle sorgfältig mit einer Paste von reinem Aluminium-Oxyd und Wasser ausgestrichen und dann in einem Gasofen getrocknet. Hierdurch wird erreicht, dass das geschmolzene Metall nirgends mit den Wänden des Tiegels in Berührung kommt und so vor der Aufnahme von Silizium möglichst geschützt wird. Nachdem die eingegebene Metallmenge gut durchgeschmolzen war, wurde sie mehrere Male sorgfältig vermittels eines Spatels durchgerührt, den ich mir aus demselben reinen Aluminium, wie es zu den Legierungen gebraucht wurde, eigens angefertigt hatte, um eine möglichst innige Mischung der geschmolzenen Masse herbeizuführen. Das Schmelzgut blieb noch etwa 10 Minuten in dem Schmelzofen stehen, um dann vergossen zu werden.

Als Formen verwendete ich Stücke aus gutem Werkzeugstahl, die auf einer Fläche glatt abgehobelt waren, so dass sie, durch zwei Schrauben von $^1/_2$″ (engl.) zusammengespannt, vollständig dicht gegen einander

[1]) A. Matthiessen u. v. Bose. Pogg. Ann. **115** p. 395. 1862.

abschlossen. In der Mitte der beiden bearbeiteten Flächen wurde je eine Rinne von halbkreisförmigem Querschnitte eingehobelt, deren Ende trichterförmig erweitert wurde. Untenstehende Skizze lässt die Anordnung und Dimensionen der Formen leicht erkennen.

Fig. 1.



Vor dem Giessen wurden die Formen annähernd auf die Schmelztemperatur der betreffenden Legierungen erwärmt und dann auf einer Asbestscheibe aufgestellt. Unter der Asbestplatte befand sich eine dünne Stahlplatte, in deren Mitte ein runder Stahlbolzen aufgenietet war, der den Asbest durchdringend genau in die Bohrung der Formen passte. Hierdurch wurde ein vollkommener Abschluss der Giessrinne erreicht und ein Auslaufen der Form vollständig verhindert. Das flüssige Metall wurde so hoch aufgegossen, dass noch ein Kopf von etwa 2 cm über den Trichter herausragte.

Das Abkühlen der vollgegossenen Formen erfolgte durch einfaches Stehenlassen an der Luft und dauerte bis zur Erreichung der Zimmertemperatur etwa 2 bis 3 Stunden. Nach dieser Zeit konnte durch Auseinanderschrauben der beiden Stahlstücke das fertige Gussstück leicht herausgenommen werden.

Auf diese Weise wurden zuerst die Probestücke Nr. 1 bis 40 hergestellt. Die Stäbe 41 bis 74 sind später, um vorhandene Lücken auszufüllen, auf dieselbe Weise verfertigt worden.

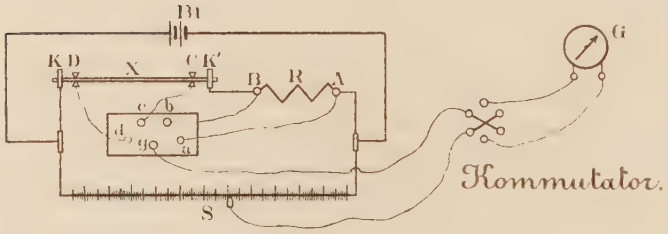
Die Herstellung eines Stabes aus reinem Zink liess sich jedoch nicht so bewerkstelligen, da reines Zink ausserordentlich spröde ist, so dass mir fast jedesmal das Gussstück beim Oeffnen der Form zerbrach; auch ist es nicht möglich, ganz reines gegossenes Zink auf der Drehbank zu bearbeiten, ohne dass Brüche entstehen. Ich habe daher das flüssige Zink mit Hülfe der Quecksilberluftpumpe in Röhren von schwerschmelzbarem Glase, die vorher bis zur Schmelztemperatur des Zinks angewärmt waren, eingesaugt und auf diese Weise mehrere sehr schöne Stäbe erhalten, die keine weitere Bearbeitung erforderten. Die Glasröhren wurden nach dem langsamen Erkalten nur soweit entfernt, als es nötig war, um die Klemme zur Stromzuleitung und die weiter unten erwähnten Schneiden anzubringen.

Um an allen Stellen eines jeden Stabes möglichst gleichen Durchmesser zu erhalten, wurden die Stäbe durch sogenannte Kronenfräser auf der Drehbank abgefräst und dann mit Schmirgel von verschiedenem Korn und zuletzt mit Eisenoxyd geschliffen, bis sie vollständig blank aussahen. Die so bearbeiteten Stäbe zeigten nur sehr geringe Abweichungen von der Form genauer Zylinder. (Ueber den Betrag der Abweichungen s. w. u.) Der Durchmesser der Stäbe wurde von Zentimeter zu Zentimeter mit Hülfe eines Sphärometers mit Libelleneinstellung gemessen. Den Abweichungen in der Grösse des Durchmessers wurde später bei der Bestimmung des mittleren Querschnittes in geeigneter Weise Rechnung getragen.

Versuchsanordnung und Messmethode.

Zur Messung des elektrischen Widerstandes benutzte ich auf Anraten von Herrn Prof. Grotrian die Brückenanordnung von Matthiessen und Hockin[1]), welche es erlaubt kleine Widerstände mit grosser Genauigkeit zu messen.

Untenstehendes Schema zeigt die Schaltung. (Fig. 2.)

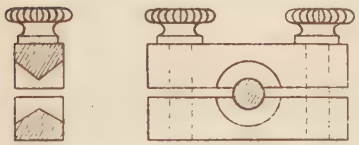


Von der Batterie *Bt* verzweigt sich der Strom durch den Probestab *X* und den Vergleichswiderstand *R* einerseits und durch den Brückendraht *S* andererseits. Von den Schneiden *D* und *C* und von den Endklemmen *B* und *A* des Widerstandes *R* führen Drähte zu den Quecksilbernäpfchen *d*, *c*, *b*, *a*, die durch einen Bügel mit dem Napf *g* verbunden werden können. Der Napf *g* ist durch einen gut isolierten Draht über einen Kommutator mit dem Spiegelgalvanometer *G* verbunden, dessen andere Klemme mit dem Schleifkontakt des Brückendrahtes in Verbindung ist. Die Schneiden *C* und *D* (siehe Fig. 3),

[1]) A. Matthiessen und Hockin, Maxwell Treatise 1 p. 406.

sind aus gehärtetem Stahl gefertigt und wurden 2 bis 3 Zentimeter hinter den Klemmen K und K_1 angebracht, so dass der Ausbreitungswiderstand von der Messung auszuschliessen ist.

Fig. 3.



Als Vergleichswiderstand diente ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt beglaubigter Normalwiderstand aus Nickelmangankupferblech von 0,00100023 Ohm (bei 19,5° Celsius), der in ein Petroleumbad von bekannter Temperatur eingehängt war. Der Widerstand wurde jedesmal entsprechend seiner Temperatur in Rechnung gesetzt; der von der Reichsanstalt angegebene Temperaturkoeffizient beträgt für 1° Celsius $5 \cdot 10^{-9}$.

Der Probestab selbst befand sich während der Messung in einem Petroleumbade von ca. $4^1/_2$ Liter Inhalt, das in ein Wasserbad von ca. 17 Liter eingebaut war. Der Widerstand des Petroleums wurde von mir besonders bestimmt und war von der Grössenordnung $7 \cdot 10^6$ Ohm für 1 cm² Querschnitt und 1 cm Länge. Die Leitfähigkeit des Bades kann also unbedenklich gegen diejenige des Stabes vernachlässigt werden.

Zur Verbindung des Probestabes mit dem Vergleichswiderstand diente ein biegsames Kabel von dünnen Kupferdrähten, dessen Widerstand bei ca. 1,2 m Länge inklusive der Übergangswiderstände 0,00106 Ohm betrug. Das eine Ende des Kabels war durch eine starke Klemme mit dem Probestab verbunden, während das andere in einen Quecksilbernapf tauchte, der in eine starke Kupferschiene eingebohrt war; das eintauchende Ende war ausserdem noch mit der Schiene verschraubt. In einen zweiten Quecksilbernapf der Schiene war der Normalwiderstand eingehängt.

Als Stromquelle verwendete ich einen Akkumulator von 2 Zellen; die Stromstärke während der Messung betrug 8 Amp. und wurde durch Regulierwiderstände für jeden Stab gleich gross eingestellt.

Die Temperaturerhöhung infolge Joule'scher Wärme berechnet sich für diese Stromstärke zu etwa 0,2° Cels. unter der Annahme, dass keine Wärme an das Petroleumbad abgegeben würde. Einer solchen Temperaturänderung würde ein Fehler im Werte des Widerstandes von noch nicht 0,1% entsprechen. Der wirklich begangene Fehler dürfte jedenfalls unter diesem Betrage bleiben, da tatsächlich zwischen Stab und Bad ein Wärmeaustausch stattfindet.

Der Rechnung ist zugrunde gelegt eine mittlere spez. Wärme von 0,16, ein Gewicht von 20 gr (mittel aus 15 Proben) und die Dauer der Messung zu etwa 2 Minuten. Der Widerstand der Stäbe ist von der Grössenordnung $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ Ohm.

Der Messdraht, von Siemens & Halske bezogen, besteht aus Platin-Silber und besitzt eine Länge von 1^{m}. Derselbe wurde nach der Methode von Strouhal & Barus[1]) mehrere Male kalibriert. Die gefundenen Korrektionen trug man später in ein Koordinatennetz ein. Als Galvanometer diente ein Drehspul-Spiegelgalvanometer, dessen Empfindlichkeit ca. $1 \cdot 10^{-8}$ Amp. für ein Skalenteil bei 1^{m} Skalenabstand beträgt; bei meinen Messungen war die Skala $1{,}45^{m}$ vom Spiegel entfernt. Gelegentlich wurde an Stelle des Drehspulgalvanometers ein Braun'sches Spiegelgalvanometer gesetzt, dessen Empfindlichkeit nur wenig geringer ist.

Die Brückenanordnung war bei obigen Verhältnissen so empfindlich, dass $0{,}1^{mm}$ Verschiebung des Schleifkontaktes auf dem Messdraht einen Ausschlag von ca. 4,5 Skalenteilen bewirkte.

[1]) Strouhal und Barus. Widem. Ann. **10** p. 326. 1880.

Das Wasserbad wurde durch Bunsenbrenner erhitzt und die Temperatur durch einen Wärmeregulator nach Soxhlet konstant erhalten; auch wurde sorgfältig darauf geachtet, dass bei Beobachtungen mit steigender Temperatur die konstante Messtemperatur die maximale war in dem entsprechenden Intervalle. Wurde z. B. von 35° auf 45° erhitzt, um bei 45° zu messen, dann liess man die Temperatur nicht etwa erst auf 46° steigen und mass dann nach Abfall auf die konstante Temperatur 45°, sondern man regulierte das Bad vielmehr derartig, dass von 35° bis 45° ein Ansteigen und dann Konstanz der Temperatur eintrat. Wie ich später zeigen werde, ist dies auf die Zuverlässigkeit der Messung von Einfluss. Sollte bei fallender Temperatur gemessen werden, so war in demselben Sinne die Messtemperatur die minimale in dem entsprechenden Intervalle.

Das Erhitzen und Abkühlen wurde immer sehr langsam vorgenommen, und zwar waren bis zur Erreichung einer um ca. 10° höheren oder niederen konstanten Temperatur etwa 2 Stunden erforderlich. Während der Temperaturänderungen und kurz vor jeder Messung wurden beide Bäder häufig lebhaft durchgerührt. Die Bestimmung der Temperatur des Petroleumbades erfolgte durch ein in $^1/_{10}$ Grade geteiltes Quecksilberthermometer, dessen Eis- und Siedepunkt von mir wiederholt bestimmt wurde. Die Ablesungen des Thermometers wurden hiernach und unter Berücksichtigung des aus dem Petroleum herausragenden Quecksilberfadens korrigiert.

Zum Schutze der ganzen Messanordnung gegen die strahlende Wärme der Brenner, bezw. des Wasserbades befand sich zwischen Bad und Messeinrichtung eine Asbestplatte von ca. 4 mm Dicke. Ein hinter der Asbestplatte aufgehängtes Thermometer zeigte selbst nach stundenlangem Erhitzen des Wasserbades nur die Schwankungen der Zimmertemperatur.

Bestimmung des Prozentgehaltes der Legierungen an Zink.

Da beim Zusammenschmelzen von Zink und Aluminium von beiden Metallen ein nicht unbeträchtlicher Teil oxydiert, so konnte erst die chemische Analyse über die genaue Zusammensetzung der einzelnen Proben Aufschluss geben. Die gewichtsanalytische Trennung von Zink und Aluminium bietet zwar keine besondere Schwierigkeit, jedoch ist die Bestimmung von Zink als Schwefelzink oder als Zinkkarbonat sehr umständlich und zeitraubend, und ebenso ist es auch mit der Bestimmung von Aluminium als Aluminiumoxyd. Ich entschloss mich daher, die Analysen durch Elektrolyse auszuführen. Nach „A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse“ gelingt die Ausscheidung von metallischem Zink leicht und sicher aus oxalsaurer Lösung, wenn während der ganzen Dauer des Stromdurchganges die Flüssigkeit schwach sauer erhalten wird. Ich habe nach dieser Methode eine Reihe brauchbarer Analysen in dem Laboratorium des Herrn Geh. Reg.-Rats Professor Classen ausgeführt, musste aber doch die Erfahrung machen, dass Zink-Bestimmungen auch auf diese Weise recht zeitraubend sind und ausserdem sehr viel Uebung erfordern. Ich habe daher versucht, die Abscheidung von Zink schneller und sicherer auf andere Weise zu bewirken.

Vor allem empfand ich es als sehr unbequem, dass vor jeder Analyse die zu verwendenden Platinschalen erst verkupfert werden müssen, da sich ohne diesen Kupferüberzug das niedergeschlagene Zink mit dem Platin der Schale legiert und nachher nicht ohne Verlust an Platin entfernt werden kann. Ausserdem hat der Kupferüberzug den Nachteil, leicht am Rande zu oxydieren,

wodurch, abgesehen von den Wägefehlern, nicht selten eine schwammige Beschaffenheit des niedergeschlagenen Zinks bewirkt wird.

Nach einigen Versuchen fand ich, dass sich Zink aus einer warmen Lösung von *K O H* von bestimmter Konzentration leicht und rasch auf Nickel abscheiden lässt. Der so erhaltene Zinkniederschlag ist sehr fest haftend, metallisch glänzend und von weisslicher Farbe. Später fand ich, dass ein geringer Zusatz von Cyankalium wesentlich zum sicheren Gelingen der Analyse beiträgt. Die von mir als die günstigsten Mengenverhältnisse gefundenen sind die folgenden:

Für jede 100 mg Zink soll die Lösung 10 cm^3 einer gesättigten wässrigen *K O H*-Lösung und 3,0 gr *K C N* (96% ig) enthalten.

Die Anwendung von Kalilauge als Elektrolyt hat noch den Vorteil, dass alle Aluminium-Zink-Legierungen sich leicht in ihr lösen, so dass die Elektrolyse direkt nach Lösung der Substanz ohne Umgiessen in demselben Becherglase vorgenommen werden kann. Der Gang meiner Analysen war folgender: Es wurde von dem zu untersuchenden Stabe ein Stück so abgeschnitten, dass darin etwa 150 mg Zink enthalten waren; das Stückchen wurde gut mit Alkohol und Äther gereinigt, sodann im Luftbade getrocknet und gewogen. Inzwischen wurden 15 cm^3 der oben erwähnten *K O H*-Lösung mit 4,5 gr festem *K C N* in ein Becherglas von 85 cm^3 Inhalt eingegeben und, nachdem mit destilliertem Wasser bis auf ca. 35 cm^3 aufgefüllt war, langsam im Luftbade auf etwa 80° erwärmt. In diese warme Flüssigkeit wurde dann das gewogene Stückchen eingelegt und, mit einem Uhrglas bedeckt, bis zur völligen Lösung im Luftbade auf etwa 90° erhalten. Bis zur völligen Lösung sind je nach dem grösseren oder geringeren Gehalte an Aluminium $^1/_2$ bis 3 Stunden Zeit erforderlich. War

die Lösung beendet, so wurde mit destilliertem Wasser bis auf etwa 75 cm^3 aufgefüllt und in die ca. 90° heisse Flüssigkeit als Anode ein 1,2 mm starker Platindraht, der bis zum Boden des Gefässes führte, als Kathode ein gewogenes Nickelblech, wie Figur 4 zeigt, eingehängt.

Fig. 4.

Nachdem das Gefäss durch Uhrglasscherben gut zugedeckt war, wurde der Strom geschlossen und so reguliert, dass die Stromdichte etwa 0,16 Amp. pro cm^2 der Kathode (einseitig gemessen) betrug bei einer Spannung von 3,2 bis 3,6 Volt zwischen den beiden Elektroden. Etwa 10 bis 12 Minuten später wurde die Stromstärke auf 0,22 bis 0,25 Amp. pro cm^2 erhöht. Nach ungefähr $^5/_4$ Stunden war alles Zink niedergeschlagen (Prüfung mit Ferrocyankalium), worauf ohne Stromunterbrechung gut mit destilliertem Wasser ausgewaschen wurde. Hierauf wurde die Kathode mit Alkohol und Äther getrocknet und gewogen. Auf diese Weise war es möglich, 3 bis 5 Zinkbestimmungen an einem Tage leicht auszuführen. Die Analysen (zur Kontrolle wurde jede Probe zweimal analysiert) stimmten in befriedigender Weise überein.

Auf mein Anraten hin ist diese Methode der elektrolytischen Zinkbestimmung aus dem Zinkat von Herrn R. Amberg[1]) im elektrochemischen Laboratorium der hiesigen Hochschule ausführlicher bearbeitet worden.

Versuche, die von mir mit bekannten Mengen Zink angestellt wurden, dem nach Lösung in $H_2 S O_4$ Aluminium in $K O H$ gelöst zugefügt wurde, ergaben:

[1]) R. Amberg. Berichte d. deutschen chem. Ges. XXXVI p. 2489. 1903.

I. Angewandte Menge Zink: 0,1783 gr. Diesem wurde nach Lösung in $H_2\ S\ O_4$ 0,320 gr Aluminium gelöst in 15 cm³ gesättigter $K\ O\ H$-Lösung und 4,5 gr $K\ C\ N$ zugesetzt.

Gefunden wurde 99,98 % der angewandten Menge Zink.

Dauer des Stromdurchganges 1 Stunde 30 Minuten. Stromdichte bei Beginn 0,15 Amp. pro cm². Niederschlag glänzend.

II. Angewandte Menge Zink: 0,1379 gr. Diesem wurde nach Lösung in $H_2\ S\ O_4$ 0,570 gr Aluminium gelöst in 15 cm³ gesättigter $K\ O\ H$-Lösung und 4,5 gr $K\ C\ N$ zugesetzt.

Gefunden wurde 99,92 % der angewandten Menge Zink.

Dauer des Stromdurchganges 2 Stunden 20 Minuten. Stromdichte bei Beginn 0,17 Amp. pro cm². Niederschlag matt glänzend, am Rande etwas schwarz.

Diese beiden Analysen zeigen zur Genüge die Brauchbarkeit der Methode.

Von fachmännischer Seite ist die Vermutung ausgesprochen worden, dass das schöne Aussehen der Niederschläge durch mitgefälltes Aluminium bedingt würde, ich habe daraufhin einige Niederschläge geprüft, aber kein Aluminium darin nachweisen können. Wenn ich auch nicht behaupten will, dass Aluminium nicht mitausgefällt werden könne, so würden nach meinen Versuchen nur so geringe Mengen ausgeschieden sein, dass die Genauigkeit der Analyse dadurch nicht nachweisbar beeinträchtigt wird. Bemerken muss ich noch, dass ich beim Arbeiten mit bekannten Mengen Zink auch einmal 100,11 % fand, also mehr Niederschlag als überhaupt Zink in der Lösung enthalten war, jedoch verdient diese Analyse kein grosses Zutrauen, da wohl durch einen

Ueberschuss von $H_2 S O_4$ (ich hatte hierbei das Zinksulfat nicht eingedampft) der Niederschlag etwas schwammig und von grauschwarzer Farbe war.

Von einer gesonderten Bestimmung des Aluminiums glaubte ich absehen zu können, da zwei übereinstimmende Zinkbestimmungen die Richtigkeit gewährleisten. Von einer kleinen Anzahl der Proben wurden von mir qualitative Analysen ausgeführt, die sehr geringe Spuren von Eisen als Verunreinigung erkennen liessen; jedoch waren die gefundenen Mengen so gering, dass sie sich der Wägung entzogen. Andere Verunreinigungen konnte ich nicht nachweisen.

Ausführung der Messungen.

Der spezifische Widerstand ϱ bei 0^0 ist definiert durch die Gleichung $w_0 = \varrho . \frac{l}{q}$. Um w_0, den Widerstand bei 0^0, zu bestimmen, muss die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur bekannt sein. Eine Aufzeichnung der Widerstandswerte in Abhängigkeit von der Temperatur ergab in allen Fällen innerhalb des Temperaturintervalles von 15^0 bis 90^0 eine gerade Linie. Demnach gelten die Gleichungen:

$$1.\ w_t = w_0 (1 + \alpha t)$$

und

$$2.\ w_{t_1} = w_0 (1 + \alpha t_1).$$

Hieraus ergibt sich:

$$3.\ \alpha \quad \frac{w_{t_1} - w_t}{w_t t_1 - w_{t_1} \cdot t}$$

Zur Bestimmung der beiden Grössen ϱ und α mussten also die Grössen l, q, w_t und w_{t_1} gemessen werden.

Die Länge l wurde auf einer Teilmaschine des physikalischen Instituts gemessen, indem nach der Bestimmung des Widerstandes das Fadenkreuz einer mikrometrisch verschiebbaren Lupe auf die schwachen Eindrücke der oben beschriebenen Schneiden eingestellt wurde. Die Entfernungen der beiden Eindrücke wurden auf der oberen und unteren Seite je zweimal gemessen und aus den 4 Beobachten das Mittel genommen; die einzelnen Werte wichen bei einer Gesamtlänge von 10 bis 12 cm höchstens $^1/_{10}{}^{mm}$ von dem Mittel ab.

Die Bestimmung des Querschnittes q geschah durch Messung des Durchmessers in Abständen von je 1 cm mittels des bereits Seite 9 genannten Sphaerometers, dessen Teilung gestattet $\frac{1}{1000}{}^{mm}$ noch direkt abzulesen. Die Stäbe waren so genau abgefräst und geschliffen,

dass die Abweichungen vom Mittel selten mehr als 0,01 mm betrugen; ich habe daher den mittleren Querschnitt aus dem Mittel aller Durchmesser bestimmt.

Die Widerstände w_t und w_{t_1} sowie die Temperaturen t und t_1 wurden festgelegt, indem eine Versuchsreihe in 2 gleiche Teile geteilt wurde. Der Mittelwert der Widerstände bezw. der Temperaturen des einen Teiles lieferte w_t bezw. t, derjenige des anderen Teiles w_{t_1} bezw. t_1.

Ein Beispiel aus dem Messprotokoll möge dies erläutern:

Stab Nr. 31. 65,55% Al. Dritte Messung.

I. Messung des Durchmessers.

Abstand v. Kopfende in cm	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Durchmesser in mm	4,545	4,548	4,547	4,539	4,546	4,543	4,540	4,542	4,535	4,545	4,547	4,546

Mittel hieraus ergibt den mittleren Durchmesser zu 4,543 mm, dem der Querschnitt $q = 16{,}209$ mm² entspricht.

II. Chemische Analyse.

Probe 31, Glas Nr. 0.

Gewicht der Probe . . . . . 0,2166 gr.
Gewicht der Kathode Nr. 0 . . . . 7,4098 „
„ d. Kath. + Niederschlag. . . 7,4846 „

Gewicht d. niedergeschlag. *Zn* 0,0748 gr 34,53% *Zn*
oder 65,47% *Al.*

Dauer . . . . . 1 Std. 30 Min.
Stromstärke . . . . . 3,5 Amp. max.
Niederschlag sehr fest, etwas dunkler als bei Glas 2.

Probe 31, Glas Nr. 2.

Gewicht der Probe . . . . . 0,2206 gr.
Gewicht der Kathode Nr. 2 . . . . 5,4498 „
„ d. Kath. + Niederschlag . . 5,5256 „

Gewicht d. niedergeschlag. $Zn = 0{,}0758$ gr $= 34{,}36\,\%$ *Zn* oder $65{,}64\,\%$ *Al.*

Dauer . . . . . 2 Std.
Stromstärke . . . . . 3,5 Amp. max.

Niederschlag sehr fest, von weisser Farbe, metallisch glänzend.

Mittelwert aus beiden Analysen: $65{,}55\,\%$ *Al.*

III. Messung des Widerstandes.

Nr.	*D*	*C*	*B*	*A*	t_r	t_p	λ	t_λ	D_1	C_1	B_1	A_1	t_{p1}	$w\,10^4$
1	8,11	19,18	54,02	88,21	20,1	28,3	33	24,0	8,03	18,97	54,38	88,21	28,1	3,234
2	8,33	19,62	54,50	88,40	21,5	39,8	44	27,0	8,25	19,40	54,88	88,40	39,7	3,326
3	8,37	19,79	54,63	88,46	21,4	45,1	49	27,5	8,29	19,57	55,02	88,46	45,1	3,376
4	8,44	20,00	54,81	88,57	20,5	49,5	54	29,0	8,36	19,78	55,14	88,57	49,5	3,426
5	8,54	20,24	55,11	88,68	21,0	56,7	63	32,0	8,46	20,02	55,42	88,68	56,8	3,478
6	8,43	19,98	54,83	88,55	21,2	48,9	54	29,0	8,35	19,76	55,13	88,55	48,9	3,414
7	8,27	19,53	54,41	88,36	21,3	36,1	42	26,0	8,19	19,32	54,79	88,36	36,0	3,315
8	8,14	19,36	54,20	88,29	21,3	32,1	38	24,0	8,06	19,15	54,57	88,29	32,9	3,289
9	8,07	19,21	54,03	88,22	20,9	28,3	34	22,0	7,99	19,00	54,39	88,22	28,1	3,255
10	7,91	18,89	53,66	88,10	19,4	19,1	25	20,0	7,84	18,68	54,01	88,10	18,9	3,180

In obenstehender Tabelle bedeuten die Zahlen unter *D*, *C*, *B* und *A* die Einstellungen auf dem Messdraht bei stromloser Brücke, unter t_r die Temperaturen des Vergleichswiderstandes, unter t_p die Temperaturen des Petroleumbades, unter λ die Länge des aus dem Bade

herausragenden Quecksilberfadens in Graden, unter t_λ die Temperatur dieses Fadens (in der Mitte gemessen). In den mit dem Index „1“ bezeichneten Kolumnen sind die entsprechenden Werte unter Berücksichtigung der Eichungsergebnisse enthalten. Die letzte Kolumne gibt die durch Rechnung gefundenen Werte des jeweiligen Widerstandes in 10^{-4} Ohm.

IV. Messung der Länge.

Gemessene Länge: Marke oben 104,402 mm u. 104,406 mm
„ „ Marke unten 104,508 mm u. 104,500 mm
Mittelwert $l = 104{,}45$ mm.

V. Berechnung des Temperaturkoeffizienten α.

t_p	$w\ 10^4$	t_p	$w\ 10^4$
18,9	3,180	39,7	3,326
28,1	3,234	45,1	3,376
28,1	3,255	48,9	3,414
32,9	3,289	49,5	3,426
36,0	3,315	56,8	3,478
Mittelwert $t = 28{,}8$	Mittelwert $3{,}255 = w_t$	Mittelwert $t_1 = 48{,}0$	Mittelwert $3{,}404 = w_{t_1}$

Durch Einsetzen dieser Werte in Gleichung 3, S. 19 ergibt sich:

$$\alpha = \frac{3{,}404 - 3{,}255}{3{,}255 \cdot 48{,}0 - 3{,}404 \cdot 28{,}8} = 2{,}560 \cdot 10^{-3}$$

woraus sich dann ergibt

$$w_0 = \frac{3{,}404 \cdot 10^{-4}}{1 + \alpha \cdot 48{,}0} = 3{,}031 \cdot 10^{-4}$$

und $$\varrho = \frac{3{,}031 \cdot 10^{-4}}{104{,}45 \cdot 10^{-3}} \cdot 16{,}209 = 4{,}704 \cdot 10^{-2}$$

Auf diese Weise wurden die Proben durchgemessen, und die erhaltenen Werte von ϱ (siehe Tab. I. Kol. I)* graphisch aufgetragen; hierbei zeigte sich nun das überraschende Ergebnis, dass die so erhaltenen Werte (siehe Kurventafel Nr. I durch ⊙ bezeichnet) nicht auf einer Kurve lagen, sondern sich auf 2 Linien (Kurve I u. II der Tafel I) ordnen liessen, wenn man von einigen Punkten, die noch tiefer liegen, absieht. Ich war zuerst geneigt, da Beoachtungsfehler in dieser Grössenordnung ausgeschlossen waren, diese Unregelmässigkeit auf Undichtigkeiten des Gusses zurückzuführen, musste aber bald erkennen, dass doch andere Ursachen hierfür vorhanden sein mussten, denn neu angefertigte Proben ergaben entweder Punkte auf der oberen oder unteren Kurve und nur wenige lieferten zwischenliegende Werte. Auch zeigte sich, dass der spezifische Widerstand nicht für alle Stücke desselben Stabes gleich war, sondern dass derjenige Teil, der dem Gusskopf benachbart war, durchgängig etwas schlechter leitete als der dem unteren Ende der Form entsprechende Teil. Die Unterschiede des spezifischen Widerstandes der oberen und unteren Hälfte betrugen 2 bis 3,5%. Dieselbe Beobachtung haben Kirchhoff und Hansemann[1]) bei Metallstäben gemacht; sie fanden bei einem Kupferstabe Unterschiede bis 25%. Das von ihnen untersuchte Kupfer war nach ihren Angaben phosphorhaltig, während das von Kirchhoff und Hansemann untersuchte Zink enthielt: 0,94% *St*, 0,72% *Pb*, 0,08% *Cu*, 0,03% *Sb*, 0,03% *As* und ausserdem noch Spuren von *Fe*, *Mg* und *S*. Ich werde an späterer Stelle hierauf zurückkommen.

[1]) Kirchhoff und Hansemann. Wiedem. Ann. **13** p. 406. 1881.

*Die Tabellen finden sich auf Seite 37 und 38. Die Kurventafeln sind gesondert beigefügt.

Nach längeren Versuchen endlich fand ich, dass die Dauer der Abkühlung bei der Herstellung der Legierungen von ausserordentlichem Einfluss ist, und daraufhin habe ich nun die Proben den verschiedenartigsten Erhitzungen und Abkühlungen zwischen 10^0 und 100^0 unterworfen und erhielt dadurch Werte, die in Kolumne II Tabelle I enthalten sind und in der Kurventafel I durch + eingezeichnet sind.

Aber auch hierdurch gelang es mir nicht, eine Regelmässigkeit zu erzielen; ich habe daher, um die durch die Abkühlungsdauer bewirkten Aenderungen genauer kennen zu lernen, eine Probe (Nr. 32) herausgegriffen und sie folgendermassen behandelt:

Stab 32 wurde in der Gussform durch einige Bunsenbrenner längere Zeit hindurch bis zu einer Temperatur, die der Schmelztemperatur (ca. 370^0) nahe kam, erhitzt, durch Eintauchen in kaltes Petroleum plötzlich abgeschreckt und dann erneut gemessen, indem der Stab sehr langsam in dem doppelten Bade erwärmt bezw. abgekühlt wurde. Die Messtemperatur wurde jedesmal etwa $^1/_2$ Stunde lang konstant erhalten. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle II und in Kurventafel III zusammengestellt. Es ergibt sich, dass mit steigender Temperatur der Widerstand zunächst zunimmt (siehe Beobachtung 1—5), von 45^0 an jedoch wieder abnimmt (siehe B. 5—10) und mit fallender Temperatur zunächst langsamer, dann wieder rascher abnimmt (siehe B. 10—17). Die Messungen wurden dann mehrere Male wiederholt und ergaben immer weitere aber auch immer langsamere Abnahmen des Widerstandes. Nach 12 Erhitzungen war die Abnahme für 70^0 Temperaturdifferenz nur noch sehr gering. Jetzt ging ich dazu über, die Legierung in einem besonders hierfür zusammengestellten Ofen mehrere Male bis etwa zur Schmelztemperatur zu erhitzen, und, nachdem zuletzt diese Temperatur etwa $6^1/_2$ Stunden lang

konstant erhalten war, wurde während mehrerer Tage ganz langsam abgekühlt, indem die Wärmequelle gleichmässig während dieser Zeit durch ein Uhrwerk so reguliert wurde, dass erst in ca. 70 Stunden die Temperatur von 370° bis zur Zimmertemperatur von ca. 20° herabsank. Die hierauf wieder angestellten Widerstandsmessungen zeigten ein abermaliges starkes Fallen des Widerstandes (siehe B. 31); wiederholtes Erhitzen bis ca. 100° hatte keinen Einfluss mehr, die Kurve der Widerstandsänderung mit der Temperatur zeigt von nun an einen vollständig geradlinigen Verlauf (siehe B. 32 bis 43). Nochmaliges Wiederholen obiger Operation bewirkte keine Aenderungen mehr. (Siehe auch die Anmerkungen in Tabelle II.)

Nach diesen Ergebnissen habe ich sämtliche Legierungen gleichzeitig der oben beschriebenen Operation ausgesetzt; leider ist mir aber hierbei ein grösserer Teil der Stäbe geschmolzen und für weitere Untersuchungen unbrauchbar geworden, so dass ich mich auf einige Messungen beschränken musste. Ich erhielt nunmehr durchgehends niedere Werte für die spezifischen Widerstände, die auch jetzt für verschiedene Messlängen bei ein und derselben Probe innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen, ohne aber auch jetzt eine einheitliche Kurve zu erhalten. Die gefundenen Werte sind in Kolumne III der Tabelle I und in der Tafel I durch × eingezeichnet. Dasselbe, was für die Werte von ϱ gilt, findet sich auch für die Temperaturkoeffizienten in umgekehrtem Sinne bestätigt, deren Zahlenwerte mit fallendem ϱ grösser werden.

Betrachtungen über die Messresultate.

Die von mir gefundenen Kurven sind ihrem Charakter nach so, wie sie durch Matthiessen's Einteilung vorausbestimmt sind. Zink gehört der Gruppe A, Aluminium der Gruppe B an. Die gefundenen Kurven zeigen auf der Aluminiumseite bedeutend steilere Äste als auf der Zinkseite.

Die Werte für reines Zink sind von mir zu $\varrho = 5{,}371 \cdot 10^{-2}$ und $\alpha = 4{,}092 \cdot 10^{-3}$ gefunden worden. Matthiessen und Bose[1]) haben in einer eingehenden Untersuchung die Leitfähigkeiten verschiedener Metalle bestimmt und geben für Zink den Wert $\lambda = 29{,}022 - 0{,}1075\, t + 0{,}0002401\, t^2$ (bezogen auf Silber gleich 100); ich habe hieraus den Wert für den spezifischen Widerstand und α berechnet und erhalte dafür $\varrho = 0{,}05380$ und $\alpha = 0{,}003963$. Von anderen Beobachtern sind die folgenden Werte angegeben worden: Matthiessen[2]) ϱ 0,0570, Becquerell[3]) ϱ 0,0607 Benoit[4]) ϱ 0,0565, Emo[5]) $\varrho = 0{,}0548$. In der Literatur finden sich noch eine Reihe anderer Bestimmungen, die sich aber nicht mit Sicherheit umrechnen lassen, da die Leitfähigkeiten auf Silber- und Kupferdrähte bezogen sind, über deren Widerstand nichts Bestimmtes angegeben ist. Der von mir gefundene Wert ist nur sehr wenig kleiner als der von Matthiessen angegebene, und glaube ich, die kleine Abweichung dem Umstande zuschreiben zu müssen, dass der von diesen beiden Forschern untersuchte Draht gepresst war und infolge der dadurch bewirkten Aenderung in der Molekularstruktur etwas höheren Widerstand ergab gegen meine Probe, die als

[1]) Matthiessen und von Bose. Pogg. Ann. **115** p. 353. 1862.

[2]) A. Matthiessen. Pogg. Ann. **103** p. 428. 1858.

[3]) E. Becquerell. Pogg. Ann. **70** p. 243. 1847.

[4]) M. Benoit. Compt. Rend. **76** p. 342. 1873.

[5]) A. Emo. Beiblätter **9** p. 265. 1885.

gegossener Stab ohne jede Bearbeitung gemessen wurde. Der Einfluss des Ziehens und Pressens ist von Matthiessen und von Bose[1]) selbst sehr eingehend untersucht worden, mit dem Ergebnis, dass der Widerstand sehr wesentlich von der Art der Bearbeitung und der Abkühlung abhängig ist. Dass auch die Dauer der Abkühlung von mehr oder weniger grossem Einflusse ist, hat Siemens[2]) unzweideutig gezeigt. Die Abweichungen werden noch bedeutender, wenn statt der reinen Metalle Legierungen untersucht werden. So hat O. Chwolson[3]) durch Glühen bewirkte Änderungen bei *Cu-Ag*-Legierungen bis zu 11,3 % gefunden. Sehr umfangreiche Messungen hat H. Chevallier[4]) über diesen Gegenstand ausgeführt. Er fand, dass bei einem hartgezogenen Platin-Silberdraht erst nach 400maligem Erhitzen sich ein bestimmter Grenzwert für den Widerstand erreichen lasse. In einer früheren Arbeit[5]) spricht er die Vermutung aus, dass diese Aenderungen von allotropen Modifikationen herrührten.

Bestimmungen über die Leitfähigkeit von Aluminium liegen auch in grösserer Anzahl vor, jedoch verdienen sie alle als Werte für reines Aluminium nicht sehr viel Zutrauen, da das verwendete Metall fast immer stark verunreinigt war. Matthiessen[6]) fand für ϱ den Wert 0,04615; die Analyse seines Drahtes ergab: 91,77 % *Al*, 2,34 % *Si* und 5,89 % *Fe*. Arndtsen[7]) untersuchte Aluminium, das von Wöhler aus Kryolyth dargestellt war, das also sicherlich sehr verunreinigt war; er fand: $\varrho = 0{,}0348$ und $\alpha = 0{,}00364$. Matthiessen[8]) fand bei einer späteren

[1]) Matthiessen und von Bose. Pogg. Ann. **115** p. 395. 1862.
[2]) W. Siemens. Pogg. Ann. **110** p. 18. 1860.
[3]) O. Chwolson. Beiblätter **1** p. 363. 1877.
[4]) H. Chevallier. Beiblätter **26** p. 1081. 1902.
[5]) H. Chevallier. Compt. Rend. **130** p. 120. 1900.
[6]) A. Matthiessen. Pogg. Ann. **103** p. 428. 1858. Analyse Seite 413.
[7]) A. Arndtsen. Pogg. Ann. **104** p. 650. 1858.
[8]) A. Matthiessen. Pogg. Ann. **125** p. 497. 1865.

Arbeit $\varrho = 0{,}02916$ und $\alpha = 0{,}00388$. A. Emo[1]) gibt $\varrho = 0{,}0416$, Lazare Weeler[2]) $\varrho = 0{,}02968$ und Benoit[3]) $\varrho = 0{,}0309$ und $\alpha = 0{,}00388$ an.

Der von mir gefundene Wert $\varrho = 0{,}002806$ und $\alpha = 0{,}004378$ weicht zum Teil von den obigen Werten bedeutend ab, jedoch glaube ich, dass er durch die grössere Reinheit des verwendeten Metalles sich erklärt.

Die von mir konstatierte Aenderung des Widerstandes durch die Art der Abkühlung ist in dieser Grössenordnung bis jetzt nur beim Stahl beobachtet worden. Wie Tabelle II erkennen lässt, beträgt der maximale Unterschied bei Probe 32 ungefähr 95% des Wertes. H. Le Chatelier[4]) findet beim Stahl folgende Zahlen für das Verhältnis $\frac{w_1}{w_0}$ (w_0 bedeutet Widerstand vor, w_1 Widerstand nach dem Härten).

Temperatur des Härtens	710	740	810	850	1000
$\frac{w_1}{w_0}$	1	1,3	2,1	2,2	2,2

Für Stahl mit 0,84% Kohlenstoff.

Temperatur des Härtens	710	740	810	850	950
$\frac{w_1}{w_0}$	1	1,3	1,6	2,1	3,0

Für Stahl mit 1,13% Kohlenstoff.

Le Chatelier findet ähnliche Verhältnisse, wenn auch nicht ganz so hoch, beim Wolfram- und Chromstahl.

Erwähnen will ich auch noch das von Matthiessen und Bose[5]) gefundene höchst merkwürdige Verhalten von Tellurium; sie fanden, dass der spezifische Widerstand

[1]) A. Emo. l. c.
[2]) Lazare Weeler. Beiblätter **9** p. 525. 1885.
[3]) M. Benoit. l. c.
[4]) H. Le Chatelier. Compt. Rend. **126**. p. 1782. 1898. Siehe auch C. Barus Wied. Ann. **7** p. 383. 1879.
[5]) Matthiessen und von Bose. Pogg. Ann. **115** p. 353. 1862.

dieses Metalles nach 30tägigem Erhitzen von 100 bis auf 4 herabgesunken war. Die Änderungen vollzogen sich hierbei so, dass bei Temperaturerhöhung bis ca. 70° bis 80° zunächst eine Zunahme des Widerstandes, bei weiterer Erhitzung aber Abnahme des Widerstandes erfolgte. Die Temperatur des Wendepunktes wurde nach jedem Erhitzen niedriger gefunden; auch hier liessen sich mit blossem Auge keine Änderungen der Struktur erkennen. Das Verhalten des Telluriums hat viel Ähnlichkeit mit dem meiner Probe Nr. 32. (Siehe die Kurventafel II.)

Der Widerstand schmelzender Metall-Legierungen ist von C. L. Weber[1]) untersucht worden; er findet eine beim Erstarren eintretende plötzliche starke Abnahme des Widerstandes, z. B. bis 54% beim Lipowitz'schen Metall.

[1]) C. L. Weber. Wiedem. Ann. 27 p. 145. 1886.

Theoretische Betrachtungen.

Fragen wir uns nun, wie lassen sich die von mir gefundenen beträchtlichen Änderungen des Widerstandes erklären, so liegt es natürlich am nächsten, sie auf Änderungen der Molekularstruktur zurückzuführen. Soweit es sich um ganz reine Metalle handelt, wird eine andere Erklärung auch wohl kaum zu finden sein. Schon J. Bergmann[1]) hat mit Hülfe der Induktionswage Metalle, die möglichst wenig bearbeitet waren, untersucht und bei einer Platte aus elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer Widerstandsänderungen von maximal 5,7% festgestellt, die dadurch hervorgebracht waren, dass die Platte längere Zeit auf 300° erhitzt worden war. Für Aluminiumplatten findet Bergmann Unterschiede von 7,14%, in maximo, für Zinkplatten bis 2,48%. Diese Zahlen stehen allerdings in Widerspruch mit den von Matthiessen und Bose[2]) gefundenen viel niedrigeren Abweichungen, sie lassen sich aber erklären durch den Umstand, dass Bergmanns Platten, die aus dem Rohmaterial des Handels hergestellt waren, z. T. nicht unbeträchtliche Verunreinigungen enthielten. Für das Auge sichtbare Änderungen der Molekularstruktur durch mechanische und Wärme-Einflüsse hat Kalischer[3]) nachgewiesen. Er zeigte durch Ätzfiguren, dass vielen Metallen die durch Walzen und Ziehen genommene kristallinische Struktur durch wiederholtes Glühen zurückgegeben wird, wobei auch Änderungen der Dichte zu konstatieren sind. Nach seinen Angaben ist diese Eigenschaft beim Zink in starkem Grade vorhanden, während Aluminium, auch als Guss, überhaupt keine kristallinische Struktur zeigt.

[1]) J. Bergmann. Wiedem. Ann. **36** p. 783. 1889.

[2]) Matthiessen und von Bose l. c.

[3]) S. Kalischer. Chem. Ber. 14^2 p. 2747 1881 und Chem. Ber. 15^1 p. 702. 1882.

Für die reinen Metalle Zink und Aluminium habe ich ebenso wie Matthiessen keine oder doch nur sehr geringe Änderungen des Widerstandes durch wiederholtes Erhitzen gefunden, es müsste sich aber nach den Ergebnissen Kalischer's gerade beim reinen Zink eine beträchtliche Änderung des Widerstandes ergeben, wenn das mehr oder weniger kristallinische Gefüge die alleinige Ursache der Änderungen wäre.

Aus den folgenden Betrachtungen glaube ich schliessen zu können, dass die chemische Beschaffenheit der Legierungen die Ursache der Aenderungen ist.

Fassen wir zunächst die Vorgänge ins Auge, die beim Erstarren eines Metallgemisches eintreten können:

Nach Ostwald[1]) sind hierbei folgende Fälle möglich:

I. Beide Metalle scheiden sich in reinem Zustande aus, indem sie ein mechanisches Gemenge bilden.

II. Die Metalle lösen sich gegenseitig auch in festem Zustande aber beschränkt, sie bilden alsdann beim Erstarren, wenn das Mengenverhältnis ausreichend ist, ein System aus zwei Phasen bestehend.

III. Die Metalle lösen sich gegenseitig unbegrenzt.

IV. Es entstehen beim Erstarren ein oder mehrere neue Stoffe (chemische Verbindungen), die in dem im Ueberschusse vorhandenen Metalle gelöst sind.*

Dass Verbindungen zweier Metalle im chemischen Sinne bei Legierungen anzunehmen sind, ist schon vielfach, wohl zuerst von Matthiessen[2]) ausgesprochen worden. In neuerer Zeit hat M. Herschkowitsch[3]) bei einer grösseren Anzahl von Legierungen das tatsächliche Vorhandensein chemischer Verbindungen unzweideutig festgestellt durch Messung der Potentialunterschiede

[1]) Ostwald. Lehrbuch der Allgem. Chemie. I p. 1023—1030. 2. Auflage.
[2]) A. Matthiessen. Pogg. Ann. **110** p. 193. 1860.
[3]) M. Herschkowitsch. Zeitschr. für phys. Chemie **27** p. 150. 1898.
* Diese Fassung ist der Abhandlung von M. Herschkowitsch[3] entnommen.

zwischen der Legierung und dem einen reinen Metalle. Leider aber entscheidet diese Methode nicht die Frage, ob vielleicht nicht mehrere Verbindungen gleichzeitig vorhanden sein können.

Der Umstand nun, dass meine Legierungen so ausserordentlich starke Änderungen durch die Art der Abkühlung erfahren, legt mir die Vermutung nahe, dass beim Erstarren einer Legierung sich chemische Verbindungen nicht „quantitativ", sondern je nach der Geschwindigkeit des Abkühlens in kleinerer oder grösserer Menge bilden können. Das heisst, die chemische Verbindung entsteht nicht in derjenigen Menge, welche sich entsprechend der vorhandenen Menge des einen oder anderen Metalles überhaupt bilden kann, sondern sie wird sich gemäss den Temperaturverhältnissen bei der Abkühlung so bilden, dass die Legierung dann ausser der oder den chemischen Verbindungen auch noch beide Metalle in ungebundenem Zustande enthalten kann. Die Bildungstemperatur kann dabei bedeutend unter der Schmelztemperatur liegen, so dass auch eine Umwandlung im festen Zustande durch Erhitzen denkbar wäre. (Letztere Annahme wird in gewisser Hinsicht dadurch bestätigt, dass Mazzotto[1]) bei mehreren Legierungen mit Wärmetönungen verbundene Umlagerungen in festem Zustande beobachtet hat.) Das überschüssige Metall wäre als gelöst in der bei niederer Temperatur schmelzbaren Verbindung zu denken. Das gleiche würde auch gelten, wenn beide Metalle im Überschuss vorhanden sind.

Auch E. Wiedemann[2]) nimmt bei einigen von ihm untersuchten Metallgemischen zwei verschiedene Modifikationen an, in welchen die Legierung je nach der Temperatur bestehen kann, indem das überschüssige Metall in der bei niederer Temperatur schmelzbaren

[1]) D. Mazzotto. Beiblätter 11 p. 231. 1887.

[2]) E. Wiedemann. Wiedem. Ann. 3 p. 237. 1878 und 20 p. 228. 1883.

Legierung (Verbindung) gelöst sei, und seine Löslichkeit schnell mit steigender Temperatur zunimmt.

G. Reichardt[1]) fand bedeutende Unterschiede des Widerstandes an Kobalt-Kupfer-Legierungen, bei denen Behrens[2]) durch mikroskopische Untersuchung von Dünnschliffen nachgewiesen hat, dass Verbindungen von verschiedenem Gehalte auskristallisieren.

Setzen wir zunächst eine ausserordentlich langsame Abkühlung der geschmolzenen Legierung voraus, so können wir uns (unter der vorläufigen Voraussetzung, die beiden Metalle lösten sich gegenseitig, ohne chemische Verbindungen zu bilden, auf) die dabei sich abspielenden Vorgänge folgendermassen vorstellen:

Es erfolgt zunächst vom flüssigen Zustande aus langsames stetiges Abkühlen bis zur Abscheidungstemperatur von Kristallen des Lösungsmittels [die Abscheidung wird hierbei wohl meist später erfolgen (Überkaltungsvorgang)], von nun an aber wird infolge der Erstarrungswärme ein Ansteigen und dann wieder langsames Fallen der Temperatur eintreten, bis zum Sättigungspunkte für beide Stoffe, die sich dann unter Wärmeabgabe so ausscheiden, dass im Reste das Sättigungsverhältnis stets gewahrt bleibt (Guthrie's[3]) eutektische Legierung). Dieselben Vorgänge werden sich auch abspielen, wenn chemische Verbindungen gebildet werden, indem dann die sogenannte „molekulare“,[4]) d. h. in festem Zustande allein existierende Verbindung, die Stelle des einen und der im Überschuss vorhandene Körper den anderen Stoff ersetzt. Geht jedoch die Abkühlung so schnell vor sich, dass die chemische Verbindung

[1]) G. Reichardt. Wiedem. Ann. 6 p. 832. 1901.

[2]) H. Behrens. Das mikroskopische Gefüge der Metalle u. Legierungen p. 127.

[3]) F. Guthrie. Phil. Mag. (5) 17 p. 462. 1884.

[4]) W. Ostwald. Lehrb. der Allgem. Chem. 2. Aufl. I p. 1142.

nicht quantitativ (in dem oben definierten Sinne) entsteht, so wird der Zustand der erstarrten Legierung ein instabiler sein, indem nun in der Legierung ausser der chemischen Verbindung noch beide Metalle für sich enthalten sind.

Nehmen wir sodann weiter an, dass von einer gewissen Temperatur an, die weit unter der Schmelztemperatur liegen kann, sich die chemische Verbindung bilden könne, so haben wir eine Erklärung für das eigentümliche Verhalten gewisser Legierungen beim Erhitzen. Der Umstand, dass bei den meisten untersuchten Metallen auch mitunter beträchtliche Änderungen des Widerstandes durch Erhitzen beobachtet wurden, lässt sich sehr wohl erklären durch die ausserordentlich grosse Schwierigkeit, wirklich ganz reine Metalle zu erhalten. Auch das eigentümliche Verhalten des Stahles beim Härten wäre darauf zurückzuführen, dass der im Stahl enthaltene Kohlenstoff die Stelle eines zweiten Metalles vertritt. Die von Kirchhoff und Hansemann (vergleiche Seite 23) und von mir gefundenen Unterschiede beim Messen verschiedener Längenstücke ein und desselben Stabes liessen sich ebenso erklären; man braucht zu dem Zwecke nur die nicht unwahrscheinliche Annahme zu machen, dass bei der Herstellung der Gussstücke das obere durch die grosse Fläche des Gusskopfes schneller abgekühlte Ende weniger von der festen chemischen Verbindung enthalten wird, als das von der dicken Form allseitig umschlossene, also viel langsamer abkühlende untere Ende. Ein Versuch zeigte mir, dass die Legierung im unteren Teile der Form sich noch im flüssigen Zustande befand, während der Gusskopf schon vollständig erstarrt war.

Fragen wir uns nun, welchen Einfluss hat das Vorhandensein einer grösseren oder geringeren Menge der chemischen Verbindung auf das Leitvermögen, so werden wir die beobachteten Erscheinungen am besten

durch die zuerst von L. Lorenz[1]) (siehe auch Ostwald[2]) und C. Liebenow[3]) aufgestellte Theorie der Elektrizitätsleitung erklären können. Lorenz sagt: „Jeder Körper ist in seinem Inneren diskontinuierlich. Es sind innere Grenzflächen vorhanden, in welchen man zugleich die Gegenwart von thermoelektrischen Kräften oder nach einer neueren Betrachtungsweise von elektrischen Doppelschichten annehmen muss. So wie bei einer Thermokette spielt ein eigentlicher elektrischer Widerstand gegen denjenigen, welcher vom Durchgang des Stromes durch die elektrischen Doppelschichten herrührt, keine Rolle, und es ist eigentlich kein Grund vorhanden, einen besonderen Widerstand anzunehmen.“ Lorenz bezeichnet das Potential der gedachten elektrischen Doppelschichten an den Grenzen der körperlichen Moleküle als den „molekularen Potentialunterschied“ und setzt ihn proportional der absoluten Temperatur und für alle Körper gleich gross. — Unter diesen Voraussetzungen ist also der elektrische Widerstand proportional der Zahl der Doppelschichten, also auch der Anzahl der Moleküle proportional. Je mehr Moleküle der einzelnen Komponenten daher zur Bildung eines neuen Moleküls zusammentreten, und je mehr solcher zusammengesetzter Moleküle sich bilden werden, um so geringer wird der Widerstand der Legierung sein. Ein Minimum des Widerstandes wird sich dann ergeben, wenn die aus beiden Komponenten sich bildende Legierung „quantitativ“ entstanden ist. Die Vermutung liegt dann nahe, dass für diesen Fall die Widerstandswerte auch auf einer einheitlichen Kurve liegen werden.

Ich beabsichtige demnächst meine Versuche hierüber weiter auszudehnen und hoffe durch Verwendung ge-

[1]) L. Lorenz. Wied. Ann. 13 p. 582. 1881.

[2]) W. Ostwald. Zeitschrift für phys. Chemie 11 p. 515. 1893.

[3]) C. Liebenow. Encyclop. der Elektrochemie Bd. X. 1897.

eigneter Öfen die Dauer und Gleichmässigkeit der Abkühlung soweit steigern zu können, dass es mir gelingen wird, die obige Vermutung zu entscheiden.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Grotrian für sein meiner Arbeit bekundetes Interesse, sowie für die mir dabei erteilten Ratschläge, durch welche diese Arbeit sehr gefördert wurde, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Classen bin ich sehr zu Dank verpflichtet für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir die Einrichtung des von ihm geleiteten Institutes für die Ausführung der chemischen Analysen zur Verfügung stellte.

Aachen, Laboratorium des Elektrotechnischen Institutes.

Im Februar 1904.

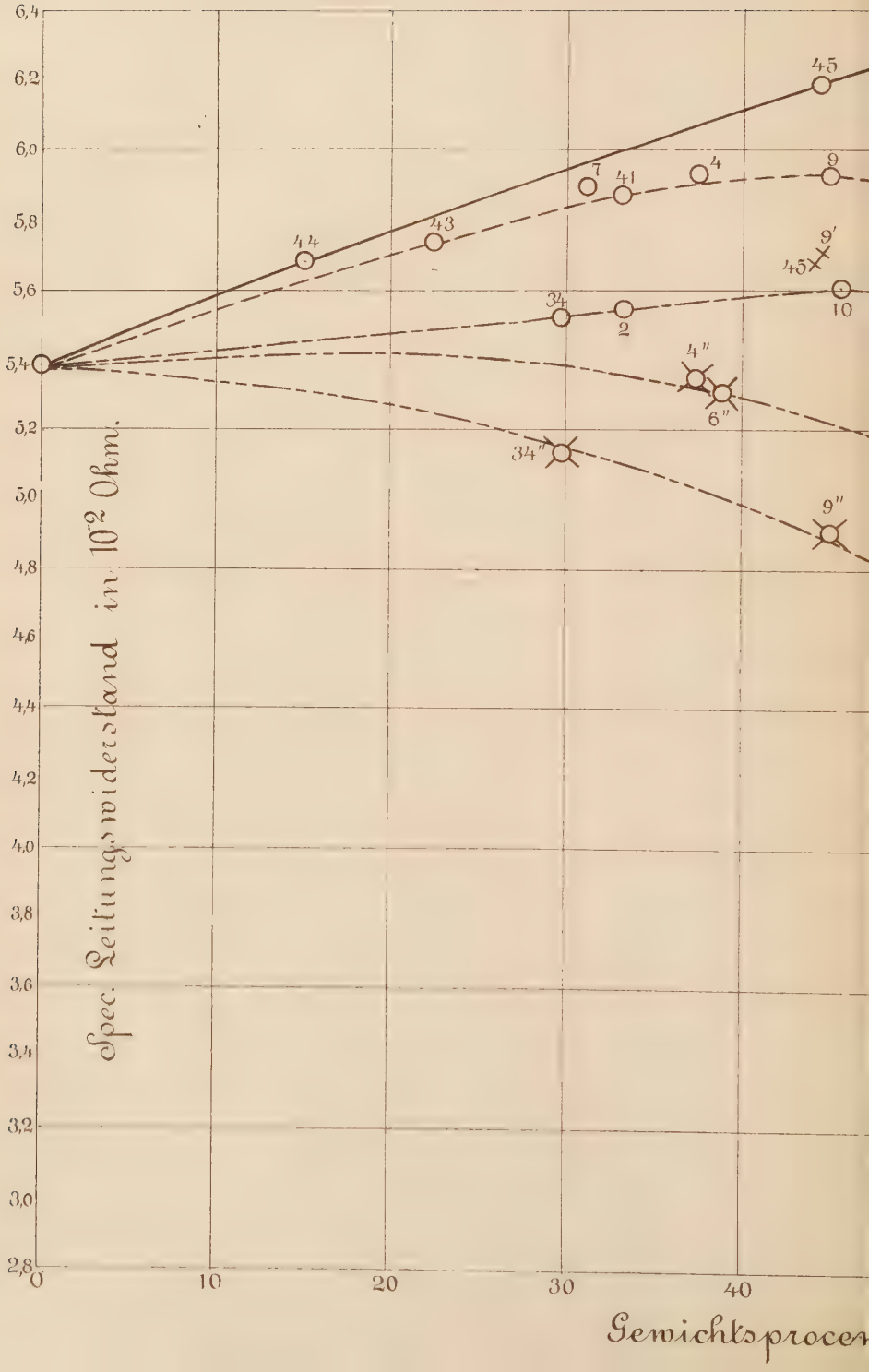
Tabelle I. Zusammenstellung der Messresultate.

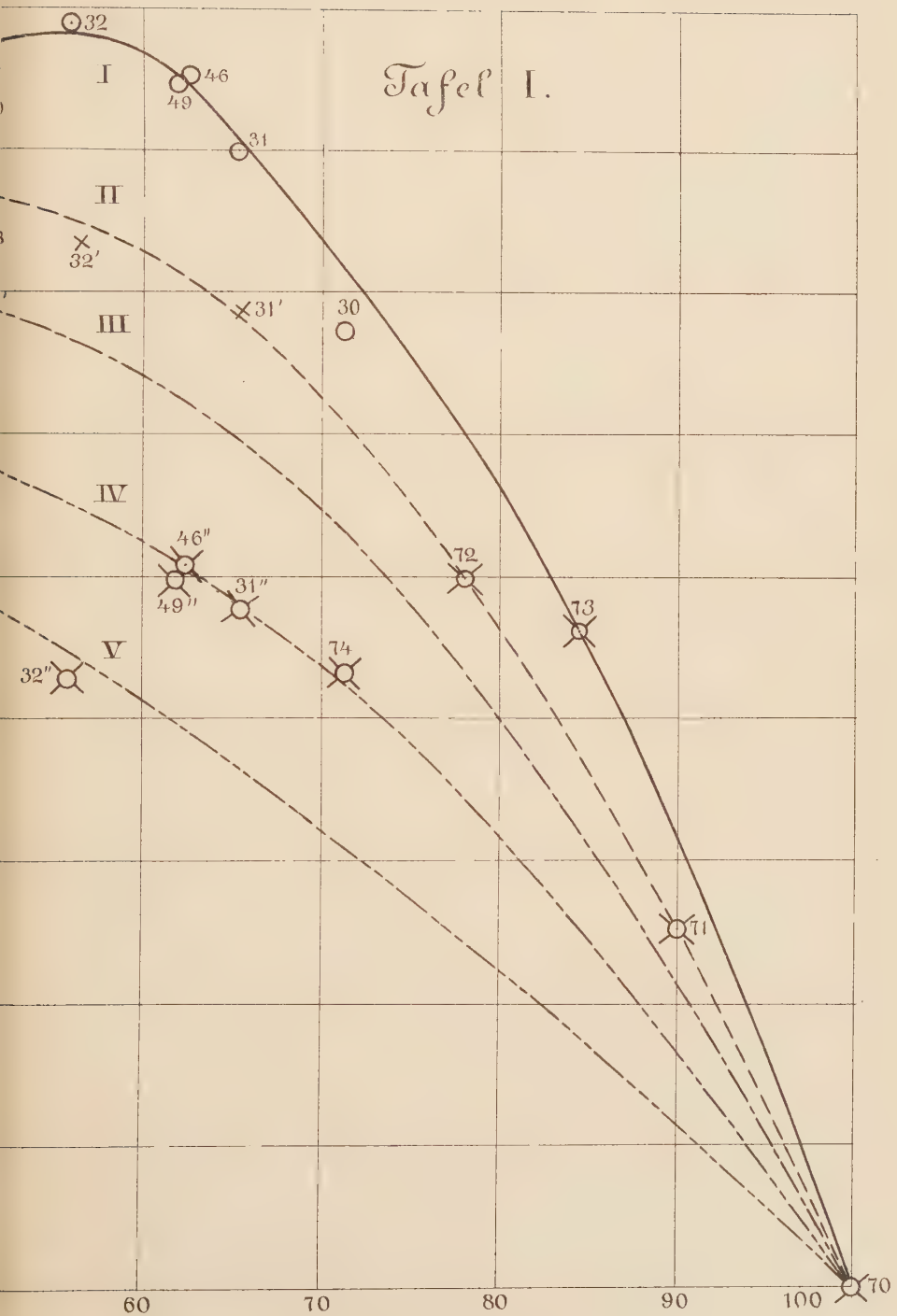
Nr.	Probe Nr.	Gew.% *Al.*	Spez. Widerstand* in 10^{-2} Ohm.			Temperaturkoeffizient* in 10^{-3}		
			I	II	III	I'	II'	III'
1	44	14,94	5,675			3,251		
2	43	22,43	5,732			3,069		
3	42	24,55	6,523			2,251		
4	34	29,78	5,521			2,720		
5	7	31,17	5,892		5,126	2,793		3,217
6	41	33,20	5,863			2,683		
7	2	33,38	5,556			2,508		
8	4	37,50	5,933		5,353	2,702		3,038
9	6	39,26			5,301			2,669
10	45	44,39	6,192	5,695		1,341	2,313	
11	9	45,02	5,924	5,722	4,904	1,810	2,102	3,020
12	10	45,63	5,613			2,450		
13	50	50,33	6,119			2,429		
14	8	50,74	5,746	5,572		2,143	2,270	
15	32	56,06	6,357	5,767	4,513	1,401	2,224	3,058
16	49	61,96	6,195		4,786	2,050		2,874
17	46	62,52	6,217		4,829	2,084		2,867
18	31	65,55	6,008	5,559	4,704	1,789	2,280	2,560
19	74	71,39			4,527			2,643
20	30	71,40	5,475		4,600	2,236		2,643
21	72	78,15			4,785			2,477
22	73	84,78			4,646			2,592
23	71	90,04			3,803			3,128
24	70	100,0	2,806		2,806	4,378		4,378
25	0	0,00	5,371	5,371		4,092	4,092	

*In Kolumne I bezw. I' sind die Werte für den spez. Widerstand, bezw. den Temperaturkoeffizienten enthalten, wie sie bei der ersten Messung gefunden wurden. (Siehe Seite 23.) In Kolumne II bezw. II' sind die entsprechenden nach öfterem Erhitzen auf ca. 100° (Seite 24) und in Kolumne III bezw. III' die nach sehr langsamem Abkühl. von ca. 370° (Seite 25) gefundenen Werte enthalten.

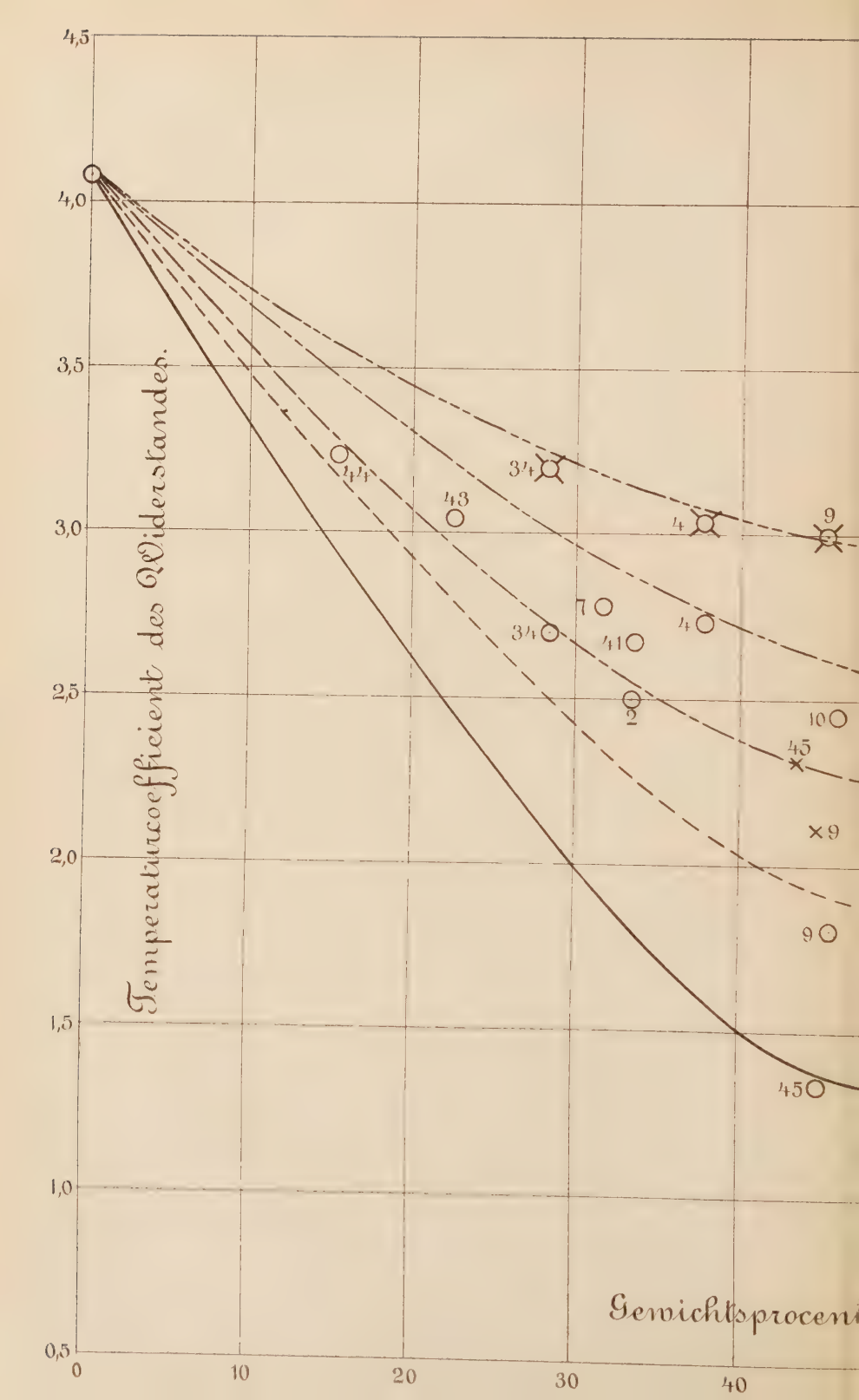
Tabelle II. Probe Nr. 32. Siehe Seite 25 u. Kurventafel III.

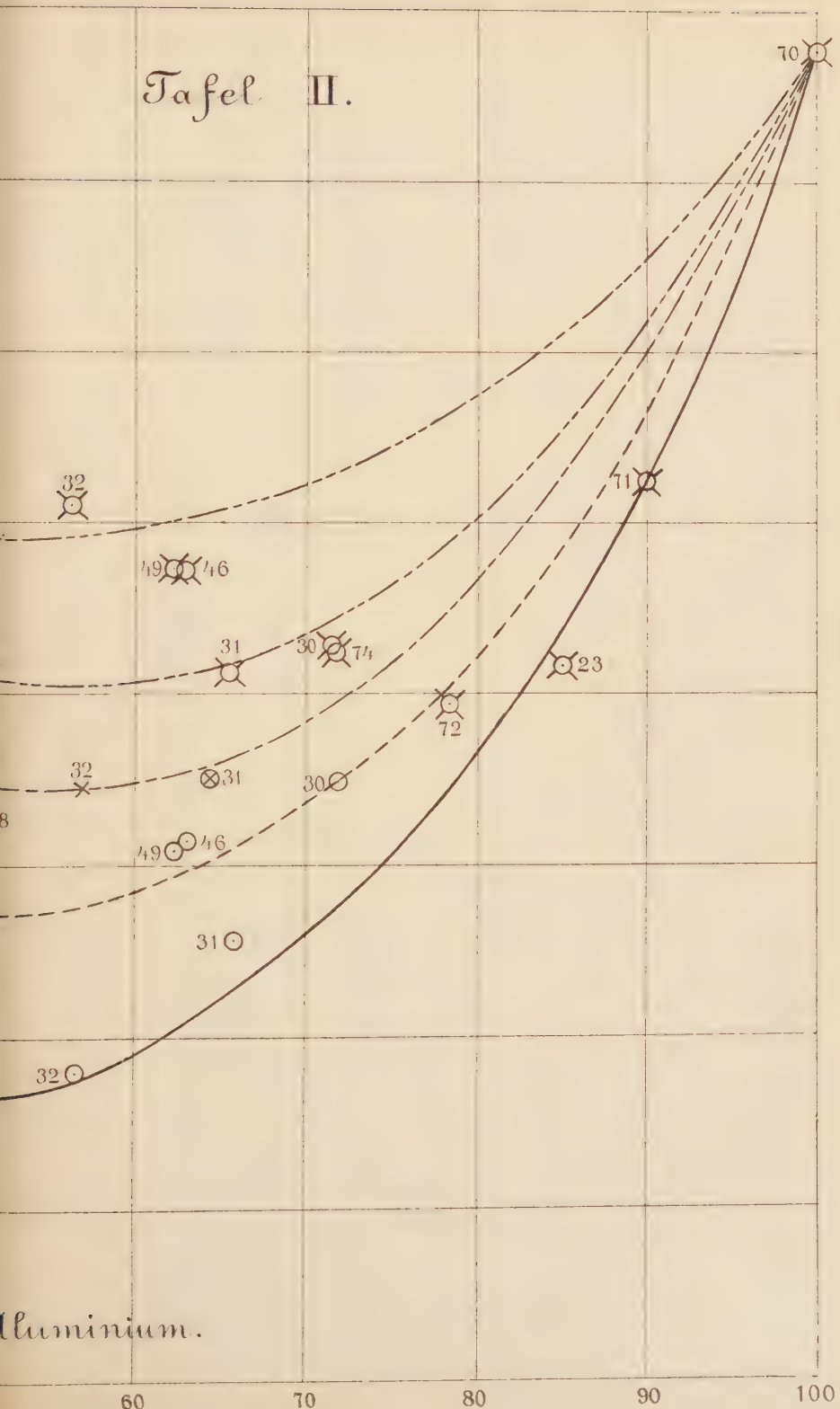
Lfde. Nr.	Temperatur	Widerstand in 10^{-4} Ohm	Bemerkungen.
1	19,9	6,284	
2	24,0	6,326	
3	29,4	6,353	
4	35,5	6,382	
5	42,9	6,386	
6	49,7	6,318	
7	54,3	5,993	
8	59,3	5,930	
9	62,8	5,814	
10	66,8	5,722	
11	54,6	5,501	
12	48,0	5,292	
13	42,8	5,233	
14	38,4	5,184	
15	35,9	5,146	
16	30,0	5,053	Es wurde hierauf auf ca. 70° erwärmt und sehr langsam (ca. 18 Stunden) abgekühlt.
17	24,0	5,031	
18	21,7	4,931	War vorher auf ca. 70° erhitzt und in ca. 10 Std. abgekühlt.
19	81,0	5,576	Wurde nach dieser Messung langsam abgekühlt u. dann noch 3 mal bis auf ca. 90° erhitzt u. abgekühlt.
20	42,5	4,723	
21	29,8	4,595	
22	23,6	4,285	Vorher 2 mal auf ca. 90° erhitzt.
23	24,6	4,137	„ 1 „ „ „ 100° „
24	24,9	3,951	„ 1 „ „ „ 100° „
25	20,8	3,911	
26	25,2	3,862	„ 1 „ „ „ 100° „
27	90,3	4,373	Wurde sehr langsam von der vorigen Temperatur auf 90,3° erhitzt.
28	32,3	3,820	
29	41,3	3,887	Vorher auf ca. 100° erhitzt und sehr langsam abgekühlt.
30	17,0	3,664	
32	19,5	3,219	Vor diesen Messungen wurde der Stab mehrere Male auf ca. 370° erhitzt, und nachdem die Temperatur von 370° das letzte Mal etwa 6 Stunden lang konstant gehalten war, wurde während ca. 70 Stunden langsam und gleichmässig abgekühlt. (Siehe Seite 25.)
33	18,3	3,210	
34	34,0	3,350	
35	45,9	3,466	
36	52,4	3,526	
37	59,5	3,591	
38	19,5	3,216	War vorher auf ca. 70° erhitzt.
39	19,2	3,218	„ „ „ „ 70° „
40	25,8	3,277	
41	33,9	3,361	
42	40,7	3,422	
43	18,9	3,214	War vorher auf ca. 70° erhitzt u. langs. (ca. 70 Std.) abgekühlt.

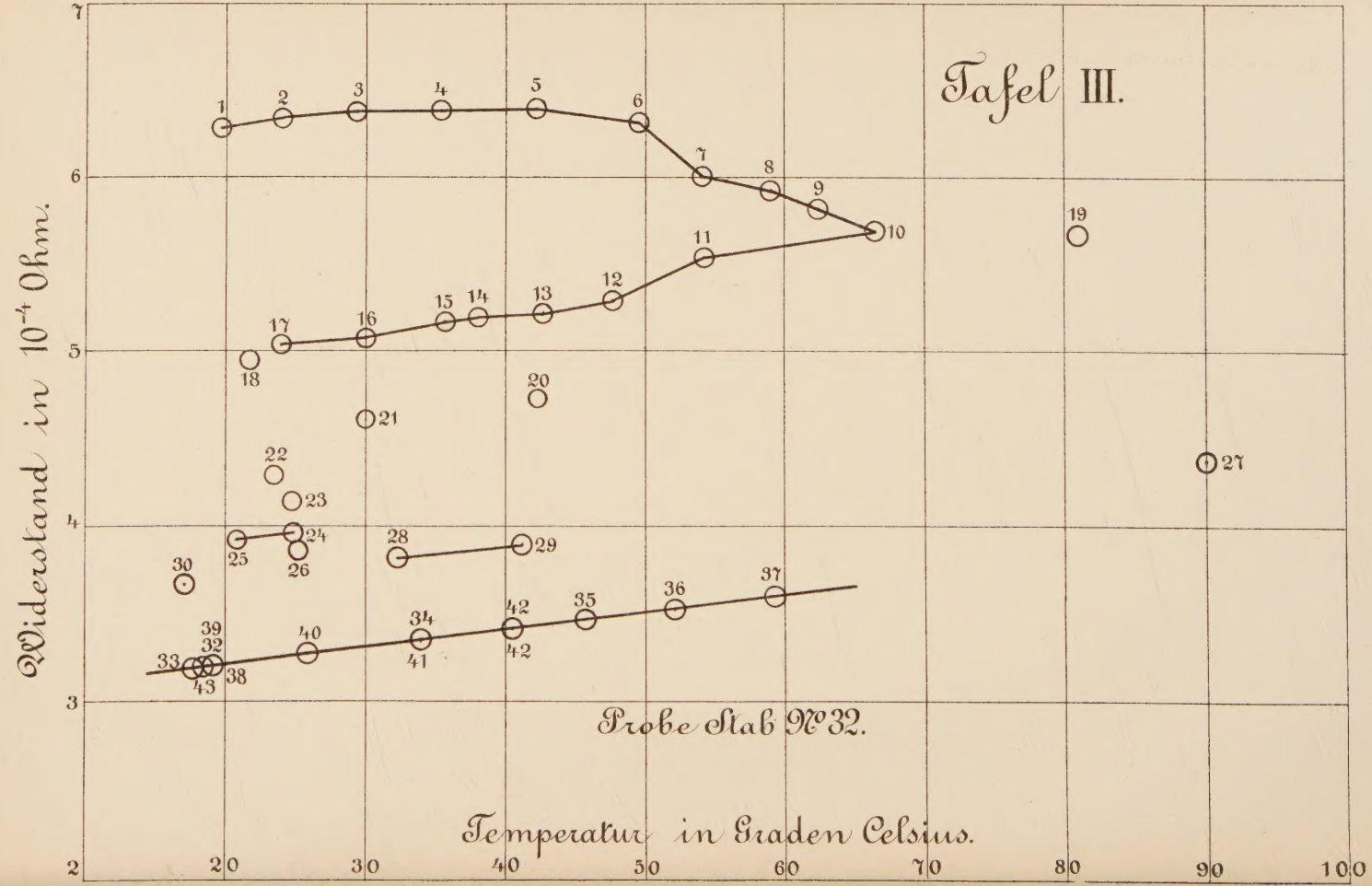

6,4
6,2
6,0
5,8
5,6
5,4
5,2
5,0
4,8
4,6
4,4
4,2
4,0
3,8
3,6
3,4
3,2
3,0
2,8
0
10
20
30
40
Spec. Leitungswiderstand in 10^{-2} Ohm.
Gewichtsprocen
45
44
43
7
41
4
9
9'
45
10
34
2
4"
6"
34"
9"


Tafel I.
I
II
III
IV
V
32
46
49
31
32'
31'
30
46''
49''
31''
32''
74
72
73
71
70
60
70
80
90
100

Aluminium.


4,5
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0
10
20
30
40
Temperaturcoefficient des Widerstandes.
Gewichtsprocent
4¼
4¾
4
9
4¾
4
7
4¾
4¼
4¾
2
10
4⅝
×9
9
4⅝


Tafel II.
70
32
49
46
31
30
74
71
23
72
32
31
30
49
46
31
32
luminium.
60
70
80
90
100


Tafel III.
Widerstand in 10^{-4} Ohm.
Temperatur in Graden Celsius.
Probe Stab № 32.
7
6
5
4
3
2
20
30
40
50
60
70
80
90
100